

- For more records, click the Records link at page end.
- To change the format of selected records, select format and click Display Selected.
- To print/save clean copies of selected records from browser click Print/Save Selected.
- To have records sent as hardcopy or via email, click Send Results.

☒ Select All
☒ Clear Selections

Print/Save Selected

Send Results

Format
Display Selected Free1. ☐ 1/5/1 DIALOG(R)File 352:Derwent WPI (c) 2007 The Thomson Corporation. All rts. reserv.

0006558724

WPI Acc no: 1993-369562/199347

XRAM Acc no: C1993-164009

Prepd. of antimicrobial alkyl-acylate cpds. - by reacting sulphide cpd. with fuming nitric acid

Patent Assignee: BRAUN A (BRAU-I); MESSINGER P (MESS-I)

Inventor: BRAUN A; MESSINGER P

Patent Family (1 patents, 1 countries)

Patent Number	Kind	Date	Application Number	Kind	Date	Update	Type
DE 4215437	A1	19931118	DE 4215437	A	19920511	199347	B

Priority Applications (no., kind, date): DE 4215437 A 19920511

Patent Details

Patent Number	Kind	Lang	Pgs	Draw	Filing Notes
DE 4215437	A1	DE	6	0	

Alerting Abstract DE A1

Prepn. of alkylacrylates of formula Ar1ZCHR1CHAR2OCOR2 (I) comprises reaction of a sulphide of formula Ar1ZCHR1CHAR2SR5 (II) with an excess of fuming nitric acid, in an acid anhydrides at -15 to -20 deg.C. In the formulae, Ar = phenyl or pyridyl (both substd. by 1-4 R3 gps.), or thienyl or furyl (both substd. by 1-3 R4 gps.); R3 = H, halo, halo(1-6C)alkyl (esp. CF3 or CCl3), CN, NO2, OH, 1-6C alkyl, 3-6C cycloalkyl, 1-6C alkoxy, or phenoxy, phenyl or phenyl (1-6C) alkyl (themselves opt. ring substd. by 1-3 halo); R4 = H, halo or 1-6C alkyl; Z = CO, N-aryl(Ar1)-carbonyl, oxycarbonyl, SO2, NO2 or CN; R1 = H, 1-6C alkyl, phenyl, 2-naphthyl, 2-thienyl, 2-furyl, 2-pyridyl or 3-pyridyl; Ar2 = a gp. R3; R2 = 1-6C alkyl; R5 = cyclohexyl, triphenylmethyl, phenyl, 4-chlorophenyl, 4-methylphenyl, 4-methoxyphenyl, 4-nitrophenyl- or 4-aminophenyl. Provided that when Z is NO2 or CN, the gp. Ar1 is absent.

USE/ADVANTAGE - (I) are useful as antimicrobial agents. The process is quick, easy and economical.

Title Terms /Index Terms/Additional Words: PREPARATION; ANTIMICROBIAL; ALKYL; ACYLATED; COMPOUND; REACT; SULPHIDE; FUME; NITRIC; ACID

Class Codes

International Patent Classification

IPC	Class Level	Scope	Position	Status	Version Date
C07C-317/18			Main		"Version 7"
A01N-037/12; A01N-037/34; A01N-037/38; A01N-041/10; A01N-043/08; A01N-043/10; A01N-043/40; C07C-205/40; C07C-069/157; C07D-333/24			Secondary		"Version 7"

File Segment: CPI

DWPI Class: B05; C03

Manual Codes (CPI/A-N): B07-A01; B07-B01; B07-D04C; B10-A10; B10-A15; B12-A01; B12-A06; C07-A01; C07-B01; C07-D04C; C10-A10; C10-A15; C12-A01; C12-A06

Derwent WPI (Dialog® File 352) (c) 2007 The Thomson Corporation. All rights reserved.

☒ Select All
☒ Clear Selections

Print/Save Selected

Send Results

Display Selected Format
Free

© 2007 Dialog, a Thomson business

- For more records, click the Records link at page end.
- To change the format of selected records, select format and click Display Selected.
- To print/save clean copies of selected records from browser click Print/Save Selected.
- To have records sent as hardcopy or via email, click Send Results.

✓ Select All
X Clear Selections

Print/Save Selected

Send Results

Format
Display Selected Free

1. ☐ 2/5/1 DIALOG(R)File 352:Derwent WPI (c) 2007 The Thomson Corporation. All rts. reserv.

0006558724

WPI Acc no: 1993-369562/

XRAM Acc no: C1993-164009

Prepd. of antimicrobial alkyl-acylate cpds. - by reacting sulphide cpd. with fuming nitric aci

Patent Assignee: BRAUN A (BRAU-I); MESSINGER P (MESS-I)

Inventor: BRAUN A; MESSINGER P

Patent Family (1 patents, 1 countries)

Patent Number	Kind	Date	Application Number	Kind	Date	Update	Type
DE 4215437	A1	19931118	DE 4215437	A	19920511	199347	B

Priority Applications (no., kind, date): DE 4215437 A 19920511

Patent Details

Patent Number	Kind	Lan	Pgs	Draw	Filing Notes
DE 4215437	A1	DE	6	0	

Alerting Abstract DE A1

Prepn. of alkylacrylates of formula Ar1ZCHR1CHAR2OCOR2 (I) comprises reaction of a sul acid, in an acid anhydrides at -15 to -20 deg.C. In the formulae, Ar = phenyl or pyridyl (botl = H, halo, halo(1-6C)alkyl (esp. CF3 or CCl3), CN, NO2, OH, 1-6C alkyl, 3-6C cycloalkyl, 1-substd. by 1-3 halo); R4 = H, halo or 1-6C alkyl; Z = CO, N-aryl(Ar1)-carbamoyl, oxycarbor furyl, 2-pyridyl or 3-pyridyl; Ar2 = a gp. R3; R2 = 1-6C alkyl; R5 = cyclohexyl, triphenylmetl or 4-aminophenyl. Provided that when Z is NO2 or CN, the gp. Ar1 is absent.

USE/ADVANTAGE - (I) are useful as antimicrobial agents. The process is quick, easy and

Title Terms /Index Terms/Additional Words: PREPARATION; ANTIMICROBIAL; ALKYL; AC

Class Codes

International Patent Classification

IPC	Class Level	Scope	Position	Status	Version Date
C07C-317/18			Main		"Version 7"
A01N-037/12; A01N-037/34; A01N-037/36; A01N-041/10; A01N-043/08; A01N-043/10; A01N-043/40; C07C-205/40; C07C-069/157; C07D-333/24			Secondary		"Version 7"

File Segment: CPI

DWPI Class: B05; C03

Manual Codes (CPI/A-N): B07-A01; B07-B01; B07-D04C; B10-A10; B10-A15; B12-A01; E C12-A06

Derwent WPI (Dialog® File 352): (c) 2007 The Thomson Corporation. All rights reserved.

✓ Select All

✕ Clear Selections

Print/Save Selected

Send Results

Display Selected

Format
Free

© 2007 Dialog, a Thomson business



①⑨ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

①⑫ **Offenlegungsschrift**
①⑩ **DE 42 15 437 A 1**

②① Aktenzeichen: P 42 15 437.5
②② Anmeldetag: 11. 5. 92
②③ Offenlegungstag: 18. 11. 93

⑤① Int. Cl.⁵:
C 07 C 317/18

C 07 C 69/157
C 07 C 205/40
C 07 D 333/24
A 01 N 37/12
A 01 N 41/10
A 01 N 43/10
A 01 N 43/08
A 01 N 43/40
A 01 N 37/34
A 01 N 37/36
// C 07 D 307/54,
213/55

DE 42 15 437 A 1

⑦① Anmelder:
Messinger, Paul, Prof.Dr., 2000 Hamburg, DE; Braun,
Andreas, 2000 Hamburg, DE

⑦② Erfinder:
gleich Anmelder

⑤④ Darstellung von Alkylacylalen mit β -ständigen elektronenziehenden Resten im Alkylteil

DE 42 15 437 A 1

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

BUNDESDRUCKEREI 09. 93 308 046/88

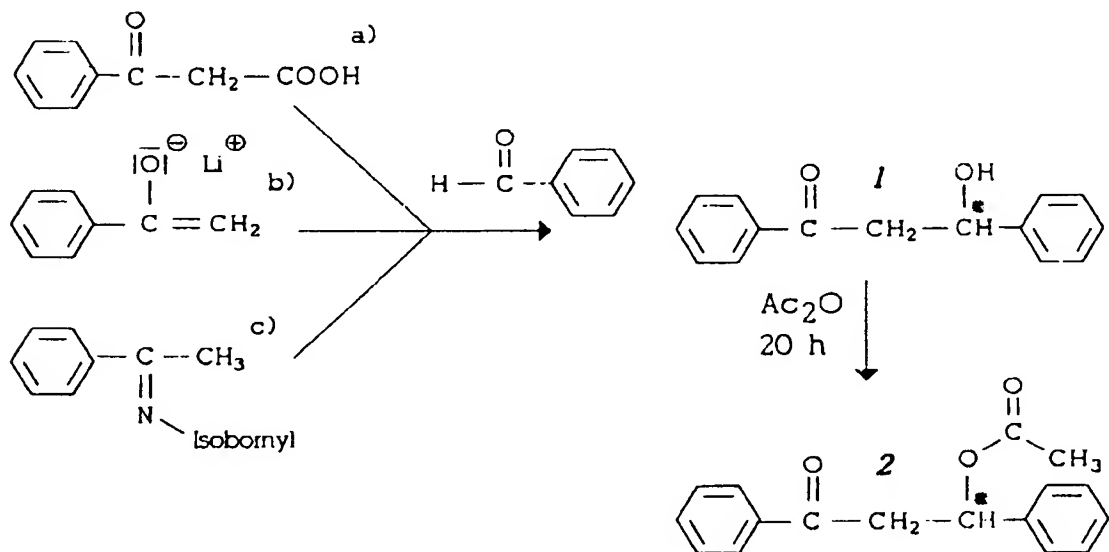
5/66

Beschreibung

Gegenstand der Anmeldung ist ein "Verfahren zur Herstellung von Alkylacylaten mit β -ständigem elektronenziehenden Rest im Alkylteil".

Es ist bekannt, daß sich 3-Acetoxy-3-phenylpropio-phenon 2 (hier genannt als ein Beispiel für Alkylacylate mit β -ständigem elektronenziehenden Rest im Alkylteil) herstellen läßt:

1. über eine Aldol- bzw. Aldol-analoge Reaktion, bei der zunächst das instabile 3-Hydroxy-3-phenylpropio-phenon 1 entsteht, das in einem zweiten Schritt unter sehr milden Bedingungen verestert werden muß:

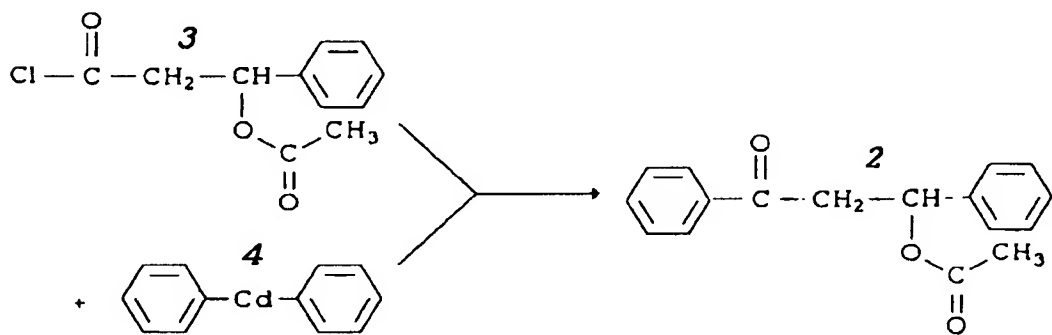


a) C. Schöpf u. K. Thierfelder: Liebigs Ann. Chem. 518, 127 (1935)

b) H. O. House, D. Crumrine et al.: J. Am. Chem. Soc. 1973, 95 (10), 3310

c) T. Sugawara u. T. Toyoda: Tetrahedron Lett. 1979, 1423

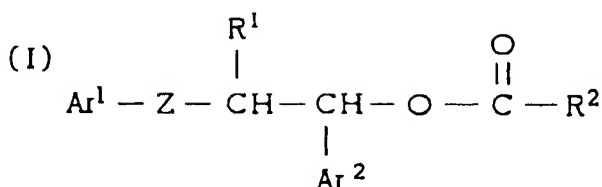
2. über ein nicht weniger aufwendige Methode, bei der 3-Acetoxy-3-phenylpropionsäurechlorid 3 mit Diphenylcadmium 4 hergestellt wird: (vergl. W. Stühmer u. H.H. Frey: Arch. Pharm. (Weinheim) 286, 26 (1953))



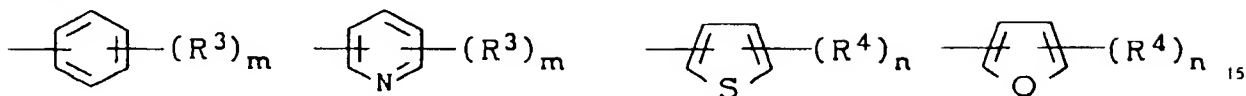
Verbindungen des Typs I sind als antimikrobiell wirksame Substanzen von Interesse, da der Acetoxyrest sich leicht nucleophil substituieren läßt und auf diese Weise eine Wachstumshemmung von Mikroorganismen erreicht werden kann.

Zweck und Ziel der Erfindung ist ein kostengünstiges, schnelles und einfaches Verfahren zur Darstellung von Alkylacylaten, die in β -Stellung einen elektronenziehenden Rest tragen.

Gegenstand der Erfindung ist somit ein Verfahren zur Herstellung von Alkylacylaten mit β -ständigem elektronenziehenden Rest im Alkylteil der Formel (I)



mit
 $\text{Ar}^1 = 2\text{-Naphthyl}$ oder einen Rest der Formeln



wobei jeweils

$\text{R}^3 =$ Wasserstoff, Halogen, Halogen($\text{C}_1 - \text{C}_6$)-alkyl, insbesondere Trifluormethyl und Trichlormethyl, Nitril, Nitro, Hydroxy, ($\text{C}_1 - \text{C}_6$)-Alkyl, ($\text{C}_3 - \text{C}_6$)-Cycloalkyl, ($\text{C}_1 - \text{C}_6$)-Alkoxy, Phenoxy, Phenyl oder Phenyl($\text{C}_1 - \text{C}_6$)-alkyl bedeutet und die drei zuletztgenannten Reste bis zu drei Halogenatome im Phenylring tragen können,

$\text{R}^4 =$ Wasserstoff, ($\text{C}_1 - \text{C}_6$)-Alkyl oder Halogen,

$m = 1, 2, 3$ oder 4 und

$n = 1, 2$ oder 3 bedeuten

wobei im Falle von $m > 1$ oder $n > 1$ die Substituenten verschieden sein können; weiterhin bedeuten:

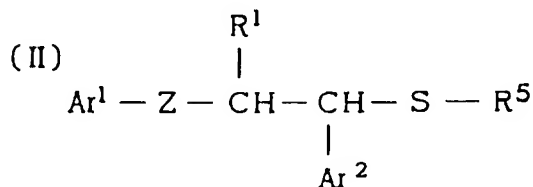
$\text{Z} =$ Carbonyl, N-Aryl(Ar^1)-carbamoyl, Oxycarbonyl, Sulfonyl, Nitro (Ar^1 entfällt), Nitril (Ar^1 entfällt),

$\text{R}^1 =$ Wasserstoff, ($\text{C}_1 - \text{C}_6$)-Alkyl, Phenyl, Naphthyl-2, Thienyl-2, Furyl-2, Pyridyl-2 oder Pyridyl-3,

$\text{Ar}^2 =$ einen für R^3 angegebenen Rest,

$\text{R}^2 = (\text{C}_1 - \text{C}_6)$ -Alkyl

Das Verfahren ist dadurch gekennzeichnet, daß man Sulfide der Formel (II), die anstelle der Esterfunktion eine Thiofunktion (diese Sulfide sind einfach zugänglich durch Addition von Thiolen an aktivierte ungesättigte Verbindungen, vergl. S. Ruhemann, J. Chem. Soc. 87, 461 (1905)) tragen, bei -15 bis -20°C in Säureanhydriden mit einem Überschuß an Salpetersäure umsetzt:



wobei

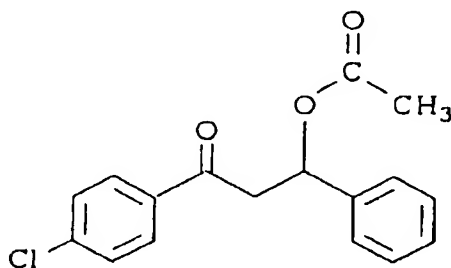
$\text{R}^5 =$ Cyclohexyl, Triphenylmethyl, Phenyl, 4-Chlorphenyl, 4-Methylphenyl, 4-Methoxyphenyl, 4-Nitrophenyl oder 4-Aminophenyl bedeutet.

Die folgenden Beispiele erläutern die Erfindung:

Beispiel 1

3-Acetoxy-1-(4-chlorphenyl)-3-phenylpropan-1-on

Essigsäure-[3-(4-chlorphenyl)-3-oxo-1-phenyl]-propylester



Darstellung: 10 ml Acetanhydrid werden auf -15°C gekühlt, mit 12 mmol rauchender Salpetersäure gemischt und zu einer ebenfalls auf -15°C gekühlten Suspension von 10 mmol 1-(4-Chlorphenyl)-3-(4-methylphenylthio)-3-phenylpropan-1-on in 30 ml Acetanhydrid unter Rühren hinzugefügt. Nach 10 min entsteht eine klare Lösung, die in Eiswasser eingegossen wird. Das abgeschiedene Öl wird mehrfach mit Wasser gewaschen, bei 30°C in Ethanol gelöst und zur Kristallisation im offenen Kolben bei Raumtemperatur stehen gelassen.

— grobkörnige klare Kristalle — Ausb.: 41% — $\text{C}_{17}\text{H}_{15}\text{ClO}_3$ (302.77) — Ber. C 67.44 H 4.99 Cl 11.71 Gef. C 67.77 H 5.03 Cl 11.57 — IR (KBr), ν (cm^{-1}): 1735 (CO Ester), 1690 (CO Keton), 1245 (Acetat) — $^1\text{H-NMR}$ (60 MHz, CDCl_3), δ : 200 (s, 3H, CH_3), 3.01–3.98 (AB-Teil des ABX-Systems, 2 H, CH_2), 6.22–6.48 (X-Teil des ABX-Systems, 1 H, CH), daraus errechnet: $\delta(\text{B}) = 3.67$ ppm, $\delta(\text{A}) = 3.30$ ppm, $\delta(\text{X}) = 6.33$ ppm, $J(\text{AB}) = 16.6$ Hz, $J(\text{BX}) = 8.2$ Hz, $J(\text{AX}) = 5.2$ Hz; 7.21–8.05 (m, 9H, Aromaten-H)

Röntgenstrukturanalyse liegt vor.

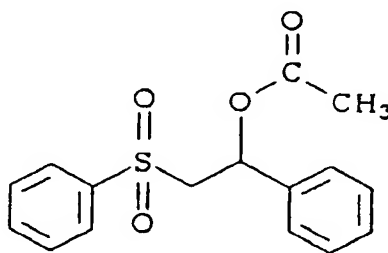
Die mikrobiologische Testung dieser Verbindung ergab gegenüber den nachfolgend angegebenen Pilzstämmen folgende MHK-Werte (Minimale Hemmkonzentrationen in part per million):

<i>Microsporum gypseum</i> :	20 ppm
<i>Trichophyton mentagrophytes</i> :	20 ppm
<i>Scopulariopsis brevicaulis</i> :	40 ppm
<i>Candida albicans</i> :	keine Wachstumshemmung bei 100 ppm

Beispiel 2

1-Acetoxy-1-phenyl-2-phenylsulfonylethan

Essigsäure-(1-phenyl-2-phenylsulfonyl)-ethylester



Darstellung u. Reinigung: 1-(4-Chlorphenylthio)-2-phenylsulfonyl-1-phenylethan wird analog der in Beispiel 1 genannten Methode umgesetzt. Das abgeschiedene Öl wird mit Dichlormethan ausgeschüttelt, die organische Phase mehrfach mit Wasser gewaschen und bei höchstens 30°C unter stark vermindertem Druck vom Lösemitte befreit. Der harzige Rückstand wird säulenchromatographisch (Kieselgel/Dichlormethan) gereinigt, in 30°C warmem Ethanol gelöst und bei Raumtemperatur auskristallisieren lassen.

— verfilzende Nadeln — Ausb.: 21% — Schmp.: $87-88.5^{\circ}\text{C}$ — $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{O}_4\text{S}$ (304.37) — Ber. C 63.15 H 5.30 S 10.53 Gef. C 63.11 H 5.32 S 10.53 — IR (KBr), ν (cm^{-1}): 2980/2920 (CH), 1730/1750 (CO), 1295/1150 (SO_2), 1220/1240 — $^1\text{H-NMR}$ (60 MHz, CDCl_3), δ : 1.78 (s, 3 H, CH_3), 3.15–4.10 (AB-Teil des ABX-Systems, 2 H, CH_2), 6.05–6.37 (X-Teil des ABX-Systems, 1 H, CH), 7.05–8.10 (m, 10 H, Aromaten-H)

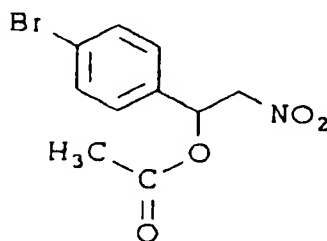
Die mikrobiologische Testung dieser Verbindung ergab gegenüber den nachfolgend angegebenen Pilzstämmen folgende MHK-Werte (Minimale Hemmkonzentrationen in part per million):

<i>Microsporum gypseum</i> :	60 ppm
<i>Trichophyton mentagrophytes</i> :	20 ppm
<i>Scopulariopsis brevicaulis</i> :	20 ppm
<i>Candida albicans</i> :	keine Wachstumshemmung bei 100 ppm

Beispiel 3

1-(4-Bromphenyl)-1-acetoxy-2-nitroethan

1-Essigsäure-[1-(4-bromphenyl)-2-nitro]-ethylester



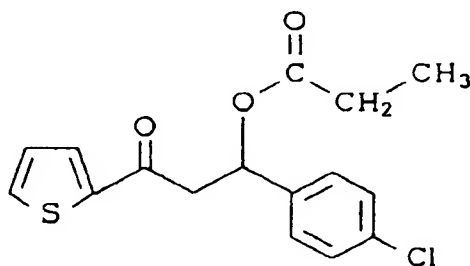
15 ml Acetanhydrid werden auf -15°C gekühlt, mit 5 mmol rauchender Salpetersäure gemischt und dazu eine ebenfalls auf -15°C gekühlte Lösung von 3,3 mmol 1-(4-Bromphenyl)-1-(4-methylphenylthio)-2-nitroethan in 10 ml Acetanhydrid unter Rühren zugetropft. Nach etwa 10 min. gießt man auf Eiswasser. Aufarbeitung und Reinigung wie unter Beispiel 2 beschrieben.

— farblose Kristalle — $\text{C}_{10}\text{H}_9\text{BrNO}_4$ (288.10) — Schmp.: $75-78^{\circ}\text{C}$ — Ber. C 41.69 H 3.50 Br 27.73 N 4.86 Gef. C 41.93 H 3.59 Br 27.37 N 5.26 — IR (KBr), $\nu(\text{cm}^{-1})$: 1760 (CO Ester), 1215 (Acetoxy) — $^1\text{H-NMR}$ (60 MHz, CDCl_3), δ : 2.00 (s, 3 H, CH_3), 4.25—4.95 (AB-Teil des ABX-Systems, 2 H, CH_2), 6.15—6.50 (X-Teil des ABX-Systems, 1 H, CH), 7.07—7.62 (m, 4 H, Aromaten-H)

Beispiel 4

3-Phenyl-3-propionyloxy-1-(2-thienyl)-1-propan-1-on

Propionsäure-[1-(4-chlorphenyl)-3-oxo-3-(2-thienyl)]-propylester

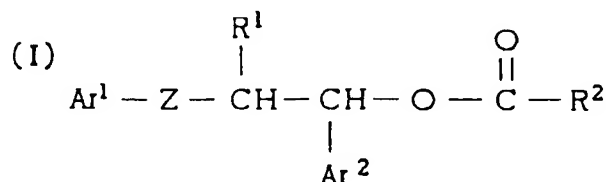


10 mmol 3-(4-Chlorphenylthio)-3-(4-chlorphenyl)-1-thienyl-propan-1-on werden analog Beispiel 2 umgesetzt und aufgearbeitet, jedoch wird anstelle von Acetanhydrid Propionsäureanhydrid eingesetzt.

— bräunliche Flüssigkeit — Ausb.: 21% — $\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{ClO}_3\text{S}$ (322.82) — Ber. C 59.53 H 4.68 Cl 10.98 S 9.93 Gef. C 59.31 H 4.89 Cl 11.12 S 9.82 — IR (KBr), $\nu(\text{cm}^{-1})$: 1750 (CO Ester), 1670 (CO), 1180 (Propionat) — $^1\text{H-NMR}$ (60 MHz, CDCl_3), δ : 1.02 (t, 3H, CH_3), 2.27 (q, 2 H, CH), 2.92—3.85 (AB-Teil des ABX-Systems, 2 H, CH_2), 6.17—6.45 (X-Teil des ABX-Systems, 1 H, CH), 6.98—7.78 (m, 7 H, Aromaten-H)

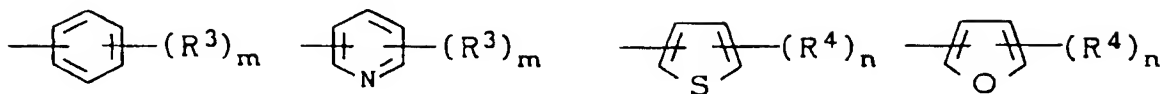
Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Alkylacylaten mit β -ständigem elektronenziehenden Rest im Alkylteil der Formel (I),



mit

Ar^1 = 2-Naphthyl oder einem Rest der Formeln



wobei jeweils

R^3 = Wasserstoff, Halogen, Halogen($\text{C}_1 - \text{C}_6$)-alkyl, insbesondere Trifluormethyl und Trichlormethyl, Nitril, Nitro, Hydroxy, ($\text{C}_1 - \text{C}_6$)-Alkyl, ($\text{C}_3 - \text{C}_6$)-Cycloalkyl, ($\text{C}_1 - \text{C}_6$)-Alkoxy, Phenoxy, Phenyl oder Phenyl($\text{C}_1 - \text{C}_6$)-alkyl bedeutet und die drei zuletztgenannten Reste bis zu drei Halogenatome im Phenylring tragen können,

R^4 = Wasserstoff, ($\text{C}_1 - \text{C}_6$)-Alkyl oder Halogen,

$m = 1, 2, 3$ oder 4 und

$n = 1, 2$ oder 3 bedeuten

wobei im Falle von $m > 1$ oder $n > 1$ die Substituenten verschieden sein können; weiterhin bedeuten:

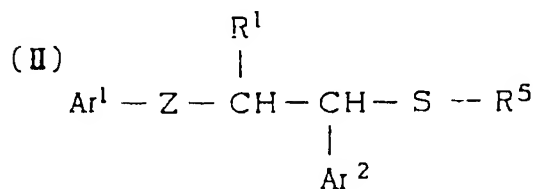
Z = Carbonyl, N-Aryl(Ar^1)-carbamoyl, Oxycarbonyl, Sulfonyl, Nitro (Ar^1 entfällt), Nitril (Ar^1 entfällt),

R^1 = Wasserstoff, ($\text{C}_1 - \text{C}_6$)-Alkyl, Phenyl, Naphthyl-2, Thienyl-2, Furyl-2, Pyridyl-2 oder Pyridyl-3,

Ar^2 = einen für R^3 angegebenen Rest,

R^2 = ($\text{C}_1 - \text{C}_6$)-Alkyl.

gekennzeichnet dadurch, daß man Verbindungen der Formel (I) erhält, indem man Sulfide der Formel (II),



wobei

R^5 = Cyclohexyl, Triphenylmethyl, Phenyl, 4-Chlorphenyl, 4-Methylphenyl, 4-Methoxyphenyl, 4-Nitrophenyl oder 4-Aminophenyl bedeutet, bei -15 bis -20°C in Säureanhydriden mit einem Überschuß an rauchender Salpetersäure umgesetzt und

2. Anwendung von Verbindungen der allgemeinen Formel (I) als antimikrobielle Wirkstoffe, insbesondere als Fungizide.